

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 809 306

②① N° d'enregistrement national :

00 06534

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/02, A 61 K 7/11, 7/043

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 23.05.00.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.11.01 Bulletin 01/48.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : MOUGIN NATHALIE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CASALONGA ET JOSSE.

⑤④ UTILISATION EN COSMETIQUE DE COPOLYMERES ETHYLENIQUES SEQUENCES A CARACTERE ELASTIQUE ET COMPOSITIONS LES CONTENANT.

⑤⑦ L'invention concerne l'utilisation dans le domaine cosmétique de copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique comprenant au moins une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure à 20 °C et au moins une séquence souple ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 20 °C, lesdits copolymères permettant l'obtention d'un film ayant une recouvrance instantanée comprise entre 5 et 95 %. L'invention concerne également des compositions cosmétiques contenant ces polymères éthyléniques séquencés à caractère élastique.

page 13, figure 13 - page 14, figure 33.

FR 2 809 306 - A1



Utilisation en cosmétique de copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique et compositions les contenant

La présente invention concerne l'utilisation dans le domaine cosmétique de copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique ainsi que des compositions cosmétiques contenant de tels copolymères.

5 Certains copolymères à blocs ou copolymères séquencés sont connus pour être des élastomères thermoplastiques, c'est-à-dire des polymères alliant l'élasticité d'un caoutchouc vulcanisé à une plasticité ou fusibilité à chaud (Thermoplastic Elastomers : Comprehensive Review, Legge N.R., Holden G., éditions Hense Munich, 1987).

10 Les propriétés élastiques de ce type de polymère découlent de l'association d'au moins une séquence dite "souple" apportant les propriétés élastiques et d'au moins une séquence dite "rigide" assurant, par auto-association, la réticulation physique réversible des chaînes macromoléculaires.

15 La demande WO 98/38981 divulgue des gels de solvants hydrocarbonés contenant des élastomères thermoplastiques et notamment des copolymères séquencés styrène-butadiène-styrène, styrène-isoprène-styrène et styrène-éthylène/butylène-styrène commercialisés par la Shell Chemical Company sous la dénomination Kraton®. Dans ces milieux hydrocarbonés, les copolymères jouent le rôle d'agent épaississant et gélifiant ce qui ne permet pas de les formuler à des teneurs élevées.

20 Ces polymères présentent en outre l'inconvénient d'être insolubles dans la plupart des solvants utilisés dans le domaine cosmétique, tels que les alcools, éthers, esters et/ou l'eau. Par ailleurs, la synthèse de ces

copolymères séquencés se fait par polymérisation anionique, méthode difficile à mettre en oeuvre.

De nouvelles techniques de polymérisation radicalaire ont été
5 mises au point récemment telles que la polymérisation contrôlée ("New
Method of Polymer Synthesis", Blackie Academic & Professional, Lon-
dres, 1995, volume 2, page 1, ou *Trends Polym. Sci.* 4, page 183 (1996) de
C. J. Hawker), et notamment la polymérisation radicalaire par transfert
d'atome (*JACS*, 117, page 5614 (1995), de Matyjasewski *et al.*). Ces
10 techniques permettent à présent de synthétiser par voie radicalaire une
très grande variété de copolymères séquencés "sur mesure" dans des
conditions opératoires plus facilement industrialisables que cela n'était le
cas pour la polymérisation anionique ou cationique, et permettent ainsi un
ajustement des propriétés physico-chimique des polymères en fonction de
15 l'application envisagée.

En incorporant ces nouveaux copolymères séquencés dans des
compositions cosmétiques, la demanderesse a découvert que certains
copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique décrits plus en
20 détail ci-dessous, avaient des propriétés cosmétiques très intéressantes.
De manière générale, ils conduisent à des systèmes non collants. Utilisés
dans des laques pour cheveux, ils en améliorent à la fois le pouvoir coif-
fant et la souplesse. Ils augmentent la résistance aux chocs des vernis à
ongles et améliorent la tenue d'une grande variété de compositions de
25 maquillage sans provoquer chez l'utilisateur un sentiment d'inconfort.

L'invention a par conséquent pour objet l'utilisation, en cosméti-
que, de copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique com-
portant

30 (a) au moins une séquence rigide ayant une température de trans-
ition vitreuse (T_g) supérieure à 20 °C, constituée de motifs dérivés d'un ou
de plusieurs monomères éthyléniques et

(b) au moins une séquence souple ayant une température de
transition vitreuse (T_g) inférieure à 20 °C, constituée de motifs dérivés
35 d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques,

lesdits copolymères permettant l'obtention d'un film ayant une recouvrance instantanée comprise entre 5 et 95 %.

5 Elle a en outre pour objet des compositions cosmétiques comprenant ces copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique.

10 Un autre objet de l'invention est l'utilisation des copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique comportant au moins une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure à 20 °C et au moins une séquence souple ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 20 °C, pour améliorer la souplesse et le pouvoir coiffant d'une laque pour cheveux, augmenter la résistance aux chocs d'un vernis à ongles, ou améliorer la tenue d'une composition de maquillage.

15 D'autres objets apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

20 Les copolymères éthyléniques séquencés utilisés en cosmétique conformément à l'invention sont des copolymères comportant au moins deux séquences de monomères qui diffèrent par leur température de transition vitreuse, l'une ayant une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante (20 °C) et l'autre une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante. Le premier type de séquence est généralement qualifié de "rigide" car, à température
25 ambiante, cette partie du polymère est à l'état vitreux, alors que le deuxième type de séquence, à l'état plastique à température ambiante, est dit "souple".

30 Comme indiqué ci-dessus, ces copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique sont de préférence obtenus par polymérisation radicalaire contrôlé décrite, entre autres, dans "New Method of Polymer Synthesis", Blackie Academic & Professional, Londres, 1995, volume 2, page 1, ou dans *Trends Polym. Sci.* 4, page 183 (1996) de C. J.
35 Hawker, et notamment par polymérisation radicalaire par transfert

d'atome décrite dans *JACS*, 117, page 5614 (1995), de Matyjasewski *et al.*

5 Les températures de transition vitreuse des séquences rigides et souples des copolymères utilisés dans la présente invention sont mesurées par analyse enthalpique différentielle (DSC, *differential scanning calorimetry*) selon la norme ASTM D3418-97.

10 Pour que les copolymères séquencés définis ci-dessus présentent les propriétés élastiques intéressantes pour une utilisation dans le domaine cosmétique, les séquences rigides et les séquences souples doivent être non miscibles, c'est-à-dire incompatibles les unes avec les autres. Cette incompatibilité thermodynamique est la condition *sine qua non* pour la formation de microdomaines de séquences rigides jouant le
15 rôle de points de réticulation physique du réseau de polymères. Ces points de réticulation physique assurent le caractère élastique du système macromoléculaire, c'est-à-dire son retour, au moins partiel, à l'état initial après un étirement.

20 Le paramètre physique caractérisant les propriétés élastiques des copolymères séquencés ci-dessus est leur recouvrance en traction. Cette recouvrance est déterminée par essai de fluage en traction consistant à étirer rapidement une éprouvette jusqu'à un taux d'allongement prédéterminé, puis à relâcher la contrainte et à mesurer la longueur de l'éprouvette.
25

L'essai de fluage utilisé pour la caractérisation des copolymères séquencés à caractère élastique de la présente invention se déroule de la manière suivante :

30 On utilise, comme éprouvette, un film du copolymère ayant une épaisseur de $500 \pm 50 \mu\text{m}$, découpé en bandes de 80 mm x 15 mm. Ce film de copolymère est obtenu par séchage, à une température de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et à une humidité relative de $50 \pm 5 \%$, d'une solution ou dispersion à 6 % en poids dudit copolymère dans de l'eau ou de l'éthanol.

35 Chaque bande est fixée entre deux mors, distants de $50 \pm 1 \text{ mm}$ l'un de l'autre, et est étirée à une vitesse de 20 mm/min (dans les condi-

tions de température et d'humidité relative ci-dessus) jusqu'à un allongement de 50 % (ϵ_{\max}), c'est-à-dire jusqu'à 1,5 fois sa longueur initiale. On relâche alors la contrainte en imposant une vitesse de retour égale à la vitesse de traction, soit 20 mm/minute, et on mesure l'allongement de l'éprouvette (exprimé en % par rapport à la longueur initiale) immédiatement après retour à charge nulle (ϵ_i).

La recouvrance instantanée (R_i) est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$R_i (\%) = ((\epsilon_{\max} - \epsilon_i) / \epsilon_{\max}) \times 100$$

10

La valeur de la recouvrance instantanée dépend de nombreux facteurs tels que la nature, le nombre, la disposition et la proportion relative des séquences rigides et souples, ou encore la masse molaire du polymère. Les copolymères séquencés à caractère élastique de la présente invention ont généralement une recouvrance instantanée (R_i), mesurée dans les conditions indiquées ci-dessus, comprise entre 5 et 95 %, de préférence comprise entre 10 et 90 %, mieux encore entre 20 et 80 % et idéalement entre 55 et 78 %.

20

Selon la présente invention, chaque séquence peut être constituée d'un seul ou de plusieurs types de monomères différents, c'est-à-dire il peut s'agir d'une séquence de type homopolymère ou de type copolymère statistique ou alterné. Chaque séquence, bien que constituée éventuellement de plusieurs monomères distincts, ne présente qu'une seule température de transition vitreuse.

25

Dans la présente invention l'écart entre les températures de transition vitreuse de ces deux types de séquences, à savoir des séquences rigides et des séquences souples, est de préférence au moins égal à 20 °C, en particulier supérieur à 50 °C et idéalement supérieur à 100 °C.

30

Les copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique de la présente invention peuvent être choisis parmi

- les copolymères biséquencés de formule AB,
- les copolymères triséquencés de formule ABA ou BAB et
- les copolymères polyséquencés de formule $(AB)_n$, $B(AB)_n$ ou $(AB)_nA$,

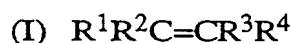
35

où A représente une séquence rigide telle que définie ci-dessus, B représente une séquence souple telle que définie ci-dessus et n est au moins égal à deux, de préférence égal à 2 ou 3, les séquences A d'un même polymère pouvant être identiques ou différentes et les séquences B d'un même polymère pouvant être identiques ou différentes.

Dans la présente invention, on préfère tout particulièrement l'utilisation de copolymères triséquencés de structure ABA, c'est-à-dire de copolymères constitués de deux séquences rigides (A), identiques ou différentes, ayant chacune une température de transition vitreuse supérieure 20 °C, encadrant une séquence centrale souple (B) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 20 °C.

Les séquences A (rigides) représentent de préférence de 10 à 60 % en poids et en particulier de 15 à 50 % en poids du copolymère séquencé final et les séquences B (souples) représentent par conséquent de préférence de 40 à 90 % en poids et en particulier de 50 à 85 % en poids du copolymère séquencé final.

Les copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique utilisés en cosmétique conformément à la présente invention comportent au moins une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure à 20 °C, et au moins une séquence souple ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 20 °C, constituées de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi ceux de formule



dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 et R^4 représentent indépendamment l'un de l'autre chacun

- un atome d'hydrogène ou d'halogène,
- un groupe alkyle en C_{1-20} , pouvant être substitués par 1 ou plusieurs atomes d'halogène ou un ou plusieurs groupes OH,
- un groupe alcényle ou alcynyle α, β -insaturé, linéaire ou rami-

fié, comportant de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène,

- un groupe cycloalkyle en C_{3-8} pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène,

5 - un groupe cyano,

- un groupe aryle,

- un groupe hétérocyclique 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs atomes de N, O, S et P,

- un groupe $-C(=Y)R^5$, $-CH_2C(=Y)R^5$, $-C(=Y)NR^6R^7$,

10 $-YC(=Y)R^5$, $-NR^6C(=Y)R^5$, $-SOR^5$, $-SO_2R^5$, $-OSO_2R^5$, $-NR^8SO_2R^5$, $-PR^5_2$, $-P(=Y)R^5_2$, $-YPR^5_2$, $-YP(=Y)R^5_2$ ou $-NR^8_2$ éventuellement quaternisé par un R^8 supplémentaire où

Y représente un groupe NR^8 , S ou O,

15 R^5 représente un groupe alkyle, alcoxy ou alkylthio en C_{1-20} éventuellement hydroxylé, mono- ou poly(alkylèneoxy) éventuellement éthérifié, hydroxyle, $-OM$ (avec M = métal alcalin), aryloxy ou hétérocyclyloxy,

R^6 et R^7 représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_{1-20} ou forment avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle à 3 à 8 chaînons, et

20 R^8 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_{1-20} ou aryle,

- un groupe $-C(=O)-X-R^9-Z$ ou $-R^9-Z$ où

25 R^9 représente un radical divalent hydrocarboné en C_{1-20} saturé ou insaturé, linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement halogéné et pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes,

X représente un groupe NR^{10} ou un atome d'oxygène,

30 Z représente un groupe $-N(R^{10})_2$, $-S-R^{10}$ ou $P(R^{10})_2$ où chaque R^{10} représente indépendamment un groupe hydrocarboné en C_{1-20} saturé ou insaturé, linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement halogéné et pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes,

35 l'atome d'azote de X et Z pouvant être protoné ou quater-

nisé par des radicaux alkyle en C_{1-20} ,

- un groupe $-R^9-NR^{10}$ -Acide ou $-C(=O)-X-R^9-NR^{10}$ -Acide où Acide représente une fonction acide carboxylique, sulfonique ou phosphonique et R^9 et R^{10} ont chacun la signification indiquée ci-dessus,
- un radical comprenant au moins un atome de silicium et notamment des radicaux $-R$ -siloxane, $-CONHR$ -siloxane, $-COOR$ -siloxane, ou $-OCO-R$ -siloxane, où R est un radical alkyle, alkylthio ou alcoxy en C_{1-20} , aryloxy ou hétérocycloxy.

Sont toutefois exclus de la présente invention des copolymères séquencés ayant des séquences souples constituées exclusivement de motifs dérivés d'éthylène, de propylène, de butylène, de butadiène et/ou d'isoprène.

De préférence, la ou les séquences rigides des copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique de la présente invention sont constituées de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi

- l'acide acrylique ou méthacrylique,
- les méthacrylates d'alkyle en C_{1-20} à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, tels que le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de propyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de *tert*-butyle et le méthacrylate de cyclohexyle,
- les méthacrylates d'hydroxyalkyle en C_{1-4} , tel que le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle et le méthacrylate de 2-hydroxypropyle,
- certains esters de vinyle tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le benzoate de vinyle et le *tert*-butylbenzoate de vinyle,
- les monomères hétérocycliques, tels que la N-vinylpyrrolidone, le vinylcaprolactame, les vinyl-N-(alkyle en C_{1-6})-pyrroles, les vinyloxazoles, les vinylthiazoles, les vinylpyrimidines, les vinylimidazoles,

- le (méth)acrylamide,
- certains méthacrylamides aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, tels que le *tert*-butylacrylamide et les di(alkyle en C₁₋₄)-méthacrylamides,
- 5 - le styrène,
- certains styrènes substitués,
- les monomères (méth)acryliques ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré tels que le méthacrylate de perfluorooctyléthyle, ou les (méth)acrylamides à groupe fluoré ou perfluoré,
- 10 - les monomères (méth)acryliques ou vinyliques siliconés tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane, ou les (méth)acrylamides siliconés,
- les monomères acryliques ou vinyliques comportant une fonction amine éventuellement neutralisée ou quaternisée, tels que le
- 15 (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, le diméthylaminoéthylméthacrylamide, la vinylamine, la vinylpyridine, le chlorure de diallyldiméthylammonium,
- les carboxybétaïnes ou sulfobétaïnes éthyléniques obtenues par exemple par quaternisation de monomères à insaturation éthylénique
- 20 comportant une fonction amine par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogène mobile (p. ex. chloroacétate de sodium) ou par des sulfones cycliques (p. ex. propanesultone).

25 On peut citer à titre d'exemples de séquences rigides préférées, les séquences poly(méthacrylate de méthyle), polystyrène et poly(méthacrylate de perfluorooctyléthyle).

30 De préférence, la ou les séquences souples des copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique de la présente invention sont constituées de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi

- les acrylates d'alkyle en C₁₋₂₀ à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de butyle, acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate d'isobutyle et l'acrylate de *tert*-butyle,
- 35

- les acrylates d'aryle en C_{6-20} .
- les acrylates d'hydroxyalkyle en C_{1-4} , tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle et l'acrylate de 2-hydroxypropyle,
- les (méth)acrylates de mono-, di- ou poly(éthylèneglycol) à
- 5 extrémité hydroxyle éventuellement étherifiée, tels que les (méth)acrylates d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol ou de polyéthylèneglycol,
- certains (méth)acrylamides aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, tels que l'undécylacrylamide ou le N-octylacrylamide,
- certains éthers de vinyle tels que le vinylisobutyléther,
- 10 - certains styrènes substitués,
- les monomères acryliques ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré, tels que les esters acryliques à chaîne perfluoroalkyle comme l'acrylate de perfluorooctyléthyle,
- les monomères acryliques ou vinyliques siliconés, tels que
- 15 l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane.

On peut citer à titre d'exemples de séquences souples préférées les séquences poly(acrylate de butyle) et poly(acrylate de 2-éthylhexyle).

- 20 Des polymères particulièrement intéressants pour les applications cosmétiques de la présente invention sont :
- les copolymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate de butyle-b-méthacrylate de méthyle)
 - les copolymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-
 - 25 acrylate d'isobutyle-b-méthacrylate de méthyle) et
 - les polymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate de butyle-b-styrène).

30 L'invention a également pour objet des compositions cosmétiques contenant les copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique décrits ci-dessus.

Ces compositions cosmétiques contiennent les copolymères éthyléniques séquencés élastiques sous forme dissoute ou dispersée dans un milieu solvant approprié, physiologiquement acceptable.

35 On peut citer à titre d'exemple de tels solvants l'eau, les cétones

telles que la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, la diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone ou l'acétone, les alcools inférieurs tels que l'éthanol, l'isopropanol, le diacétone-alcool, le 2-butoxyéthanol ou le cyclohexanol, les alkylèneglycols tels que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou le pentylèneglycol, les éthers d'alkylèneglycol tels que l'éther monométhylique de propylèneglycol, l'acétate de l'éther monométhylique de propylèneglycol ou l'éther monobutylique de dipropylèneglycol, les acétates d'alkylè en C₂₋₇ tels que l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle ou l'acétate d'isopentyle, les éthers tels que l'éther diéthylique, l'éther diméthylique ou le dichlorodiéthyléther, les alcanes tels que le décane, l'heptane, le dodécane ou le cyclohexane, les hydrocarbures aromatiques tels que le toluène et le xylène, et les huiles volatiles telles que les huiles siliconées volatiles cycliques ou linéaires, les huiles volatiles hydrocarbonées telles que les isoparaffines, ou encore les huiles fluorées.

Les copolymères éthyléniques séquencés élastiques sont présents dans les compositions cosmétiques en des concentrations qui dépendent de leur structure chimique mais surtout du type de composition cosmétique. De manière générale, cette concentration en copolymères séquencés à caractère élastique est comprise entre 1 et 99 % en poids, de préférence entre 5 et 50 % en poids, et encore mieux entre 7 et 40 % en poids.

Les compositions cosmétiques de la présente invention peuvent en outre comprendre une phase grasse composée d'huiles, de gommes et/ou de cires.

Les huiles, corps gras liquides à température ambiante (25 °C), cosmétiquement acceptables peuvent être des huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées. Elles peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.

On peut citer en particulier, seule ou en mélange :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène,

- les huiles hydrocarbonées végétales telles que les huiles de

5 tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, d'arachide, d'amande douce, de calophyllum, de palme, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, de jojoba et de beurre de karité, les triglycérides liquides d'acides gras en C₄₋₁₀, comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol® 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel,'

10 • les hydrocarbures linéaires ou ramifiés d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, l'huile de Purcellin, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam,

• les esters de synthèse, notamment

15 -les esters d'acides gras comme les huiles de formule R³COOR⁴ dans laquelle R³ représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 29 atomes de carbone et R⁴ représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 3 à 30 atomes de carbone, comme par exemple le myristate d'isopropyle, le palmitate de 2-éthylhexyle, le stéarate de 2-octyldodécyle, l'éruçate de 2-octyldodécyle et l'isostéarate d'isostéaryle,

20 - les esters hydroxylés tels que le lactate d'isostéaryle, l'hydroxystéarate d'octyle, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le malate de diisostéaryle et le citrate de triisocétyle,

25 - les esters de polyols comme le dioctanoate de propylèneglycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol et les esters du pentaérythritol,

• les alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-héxyldécanol, le 2-undécylpentadécanol et l'alcool olélique,

30 • les huiles hydrocarbonées partiellement fluorées et/ou siliconées

35 • les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes, volatiles ou non, linéaires ou cycliques, les alkyl diméthicones, les silicones modifiées par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyles, thiols et/ou amine, les huiles siliconées phénylées

telles que les polyphénylméthylsiloxanes ou les phényltriméthicones.

Les huiles employées peuvent être volatiles et/ou non volatiles. Par huile volatile, on entend une huile susceptible de s'évaporer à température ambiante d'un support sur lequel elle a été appliquée, autrement dit une huile ayant une tension de vapeur mesurable à 25 °C et à 1 atmosphère, supérieure à 0 Pa, en particulier allant de 0,13 à 40 000 Pa. On peut citer notamment les huiles siliconées volatiles telles que les silicones volatiles cycliques ou linéaires, et les cyclocopolymères. On peut également citer les huiles volatiles hydrocarbonées telles que les isoparaffines, et les huiles fluorées volatiles.

Parmi les gommes et/ou cires cosmétiquement acceptables susceptibles d'être utilisées on peut citer

- les gommes de silicone,
- les cires d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique

telles que les cires microcristallines, la paraffine, le pétrolatum, la vaseline, l'ozokérite, la cire de lignite, la cire d'abeille, la lanoline et ses dérivés, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de Carnauba, la cire du Japon, le beurre de cacao, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, les huiles hydrogénées concrètes à 25 °C, les esters gras et glycérides concrets à température ambiante, les cires de polyéthylène et les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch, les lanolines,

- les cires de silicone et
- les cires fluorées.

Les compositions cosmétiques de la présente invention peuvent contenir en outre un ou plusieurs agents épaississants, un ou plusieurs polymères filmogènes et/ou un ou plusieurs agents plastifiants.

Une phase particulière constituée de pigments et/ou de nacres et/ou de charges peut également être présente dans les compositions cosmétiques de la présente invention.

Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques destinées à colorer ou à opacifier la

composition. On peut citer par exemple les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, l'hydrate de chrome, le noir de carbone, les outremer (polysulfures d'aluminosilicates), le pyrophosphate de manganèse et certaines poudres métalliques telles que les poudres d'argent ou d'aluminium. On peut également citer certaines laques tels que les sels de calcium, de baryum, d'aluminium ou de zirconium. Ces pigments sont généralement présents à raison de 0 à 15 % en poids et de préférence à raison de 8 à 10 % de la composition finale.

10

On entend par "charges" dans la présente invention des particules incolores ou blanches, minérales ou synthétiques, lamellaires ou non, destinées à donner du corps ou de la rigidité à la composition et/ou de conférer au maquillage de la douceur, de la matité et de l'uniformité. Les charges utilisables dans les compositions cosmétiques de la présente invention sont choisies par exemple parmi le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de Nylon et de polyéthylène, le Teflon®, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères de polymères telles que Expancel® de la société Nobel Industrie ou Polytrap® de la société Dow Corning, les microbilles de résine de silicone telles que Tospearls® de la société Toshiba, le carbonate de calcium précipité, le carbonate ou hydrocarbonate de magnésium, les savons métalliques dérivés d'acides carboxyliques en C₈₋₂₂.

15

20

25

Les charges sont généralement utilisées à raison de 0 à 80 % en poids, de préférence à raison de 5 à 15 % en poids rapporté au poids final de la composition cosmétique.

30

Par nacres il, il faut comprendre des particules irisées qui réfléchissent la lumière. On peut citer par exemple la nacre naturelle, le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigments naturels ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré. ||

Les nacres sont généralement présentes à raison de 0 à 20 % en poids, de préférence à raison de 8 à 15 % en poids de la composition cosmétique finale.

35

La composition peut comprendre un certain nombre d'additifs usuellement utilisés dans le domaine cosmétique tels que des agents anti-oxydants, des parfums, des huiles essentielles, des conservateurs, des actifs cosmétiques lipophile ou hydrophiles, des agents hydratants, des vitamines, des colorants, des acides gras essentiels, des sphingolipides, des agents autobronzants, des filtres solaires, des agents anti-mousse, des agents séquestrants, des agents antioxydants ou des agents anti-radicalaires.

Bien entendu l'homme de métier veillera à choisir les éventuels composés complémentaires de manière à ce que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou pratiquement pas altérées par l'adjonction envisagée.

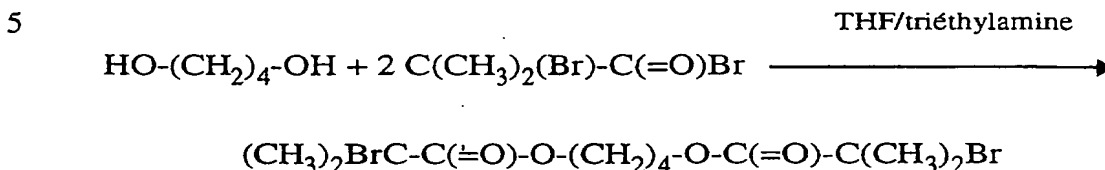
Les compositions cosmétiques de la présente invention contenant les copolymères séquencés élastiques décrits ci-dessus peuvent se présenter sous n'importe quelle forme habituellement rencontrée dans le domaine cosmétique, c'est-à-dire sous forme d'une lotion, d'une suspension, d'une dispersion, d'une solution organique, aqueuse ou hydroalcoolique éventuellement épaissie ou gélifiée, d'une mousse, d'un spray, d'une émulsion huile-dans-eau, eau-dans-huile ou multiple, d'une poudre libre, compacte ou coulée, d'un solide ou d'une pâte anhydre.

Il peut s'agir plus particulièrement d'un produit de soin, d'hygiène et/ou de maquillage. Des modes de réalisation préférés des compositions cosmétiques de la présente invention sont représentés par les compositions capillaires, notamment les compositions coiffantes telles que laques, gels ou shampooings coiffants, les vernis à ongles et les compositions de maquillage du visage, du corps ou des phanères (ongles, cils, sourcils, cheveux), telles que fard à paupières ou à joues, eye-liner, mascara, poudre libre ou compacte, fond de teint, crème teintée, rouge à lèvres, stick anti-cernes etc.

Les exemples de réalisation suivants sont donnés pour illustrer la présente invention mais n'ont aucun caractère limitatif de l'invention.

Exemple 1**Préparation d'un amorceur de polymérisation difonctionnel**

On prépare un amorceur difonctionnel selon le schéma réactionnel suivant :



10 Pour cela, on mélange 18 g (0,2 mole) de 1,4-butanediol avec 100 g de tétrahydrofurane et on laisse le mélange s'équilibrer pendant 10 minutes à température ambiante. On ajoute ensuite lentement, sur une durée de 30 minutes, 40,4 g (0,4 moles) de triéthylamine de manière à ce que la température de la solution n'augmente pas brusquement. On ajoute

15 ensuite très lentement, sur une durée de 3 heures et en refroidissant à 5 °C, 92 g (0,4 mole) de bromure de 2-bromoisobutyryle. Lors de cette addition, on observe un jaunissement progressif de la solution réactionnelle. On maintient l'agitation pendant la nuit à 25 °C, puis on laisse la température remonter progressivement jusqu'à la température ambiante.

20 On concentre la solution réactionnelle par évaporation du THF et on précipite le résidu dans de l'eau. On extrait ensuite 3 fois la phase aqueuse avec de l'éther éthylique, puis on sèche la phase étherée sur du sulfate de magnésium.

25 Après évaporation de l'éther, on obtient ainsi 63 g de bis(1,4-bromoisobutyrate de n-butyle), ce qui correspond à un rendement de 80 %.

Exemple 2**Préparation d'un copolymère triséquencé poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate de butyle-b-méthacrylate de méthyle)**

30

Etape I : polymérisation d'acrylate de butyle

On mélange dans un réacteur hermétique, à l'abri d'oxygène, et comportant une arrivée d'azote, 0,078 g ($2 \cdot 10^{-4}$ mole) d'amorceur difonctionnel préparé dans l'Exemple 1, $2,9 \cdot 10^{-4}$ mole de CuBr, $5,7 \cdot 10^{-4}$ mole de

35 2,2'-bipyridine et 30 g d'acrylate de butyle. On chauffe sous atmosphère

d'azote à une température de 120 °C, on coupe l'arrivée d'azote et on maintient cette température pendant 5 heures.

Etape II : polymérisation de méthacrylate de méthyle

5 On ajoute ensuite au mélange réactionnel 12 g de méthacrylate de méthyle, on fait réagir pendant 3 heures à 120 °C, puis on laisse refroidir le mélange à température ambiante. On obtient 42 g d'une solution visqueuse de couleur verte que l'on dissout dans environ 100 ml de dichlorométhane. On fait passer cette solution du polymère sur un lit d'alumine
10 neutre, puis on fait précipiter la solution limpide dans 5 volumes d'un mélange méthanol/eau (80/20).

On obtient ainsi 37 g de polymère se présentant sous une forme de pâte, ce qui correspond à un rendement de 90 % en poids.

15 On lave la pâte à l'heptane à chaud pour en éliminer les monomères résiduels éventuellement présents.

On détermine la masse molaire moyenne en poids et en nombre par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire). La masse molaire moyenne en nombre (M_n) est égale à 51 900 et la masse molaire
20 moyenne en poids (M_p) est égale à 114 500.

Le copolymère présente deux températures de transition vitreuse T_g , la première égale à -47 °C imputable à la séquence polyacrylate de butyle, et la seconde égale à 70 °C imputable aux séquences de poly(méthacrylate de méthyle).

25 La recouvrance instantanée du copolymère est de 75 %.

Exemple 3

Préparation d'une laque

30 On prépare un aérosol avec 100 g d'une solution à 9 % en poids du polymère préparé dans l'Exemple 2 dans de l'éthanol et 75 g de diméthyl-éther jouant le rôle de gaz propulseur.

On pulvérise la composition sur des mèches de cheveux châains de longueur de 18 cm et on évalue la tenue de la coiffure et l'aspect souple des mèches sur un panel de 5 personnes en utilisant une échelle de notation
35 allant de 0 (mauvais) à 5 (excellent). Les notes obtenues sont 4 pour la

tenue de la coiffure et 4 pour l'aspect souple des mèches.

Exemple 4

Préparation d'un vernis à ongles

5 On dissout le polymère obtenu dans l'Exemple 2 à raison de 25 %
en poids dans de l'acétate d'éthyle.

10 On applique la solution de manière habituelle sur l'ongle. Le vernis séché présente une bonne résistance au vieillissement. Il ne s'use pas et reste brillant. Il s'élimine facilement à l'aide des dissolvants classiques à base d'acétone.

REVENDICATIONS

1. Utilisation, en cosmétique, de copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique comportant

5 (a) au moins une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure à 20 °C, constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques et

(b) au moins une séquence souple ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 20 °C, constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques, lesdits copolymères permettant l'obtention d'un film ayant une recou-
10 vrance instantanée comprise entre 5 et 95 %.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique sont des polymères obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée.
15

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que ladite séquence rigide ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure à 20 °C, est constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi l'acide acrylique ou méthacrylique, les méthacrylates d'alkyle en C_{1-20} à chaîne linéaire, rami-
20 fiée ou cyclique, les méthacrylates d'hydroxyalkyle en C_{1-4} , certains esters de vinyle, les monomères hétérocycliques, le (méth)acrylamide, certains méthacrylamides aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromati- ques, le styrène, certains styrènes substitués, les monomères (méth)acry-
25 liques ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré ou les (méth)acrylamides à groupe fluoré ou perfluoré, les monomères (méth)acryliques ou vinyliques siliconés ou les (méth)acrylamides siliconés, les monomères acryliques ou vinyliques comportant une fonction amine éventuellement neutralisée ou quaternisée, et les carboxybétaïnes ou sulfobétaïnes éthy-
30 léniques.

4. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ladite séquence souple ayant une température de

transition vitreuse (T_g) inférieure à 20 °C, est constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi les acrylates d'alkyle en C_{1-20} à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, les acrylates d'aryle en C_{6-20} , les acrylates d'hydroxyalkyle en C_{1-4} , les (méth)acrylates de mono-, di- ou poly(éthylèneglycol) à extrémité hydroxyle éventuellement étherifiée, certains (méth)acrylamides aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, certains éthers de vinyle, certains styrènes substitués, les monomères acryliques ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré, et les monomères acryliques ou vinyliques siliconés.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques séquencés sont choisis parmi les copolymères diséquencés de formule AB, les copolymères triséquencés de formule ABA ou BAB et les copolymères polyséquencés de formule $(AB)_n$, $B(AB)_n$ ou $(AB)_nA$, où chaque A représente une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante (20 °C), chaque B représente une séquence souple ayant une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante (20 °C) et n est au moins égal à deux, de préférence égal à 2 ou 3, les séquences A d'un même polymère pouvant être identiques ou différentes et les séquences B d'un même polymère pouvant être identiques ou différentes.

6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée par le fait que lesdits copolymères éthyléniques sont des copolymères triséquencés de formule ABA où chaque A représente indépendamment une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante (20 °C), et B représente une séquence souple ayant une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante (20 °C).

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques séquencés sont choisis parmi les

- les copolymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-

acrylate de butyle-b-méthacrylate de méthyle)

- les copolymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate d'isobutyle-b-méthacrylate de méthyle) et

5 - les polymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate de butyle-b-styrène).

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les séquences rigides A sont incompatibles, c'est-à-dire non miscibles, avec les séquences souples B.

10

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'écart entre les températures de transition vitreuse des séquences rigides et des séquences souples est au moins égal à 20 °C, de préférence supérieur à 50 °C et idéalement supérieur à 100 °C.

15

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que lesdits polymères séquencés présentent une recouvrance instantanée comprise entre 5 et 95 %, de préférence entre 10 et 90 %, en particulier entre 20 et 80 % et idéalement entre 55 et 78 %.

20

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les séquences A représentent de 10 à 60 % en poids et en particulier de 15 à 50 % en poids du copolymère séquencé final et les séquences B représentent de 40 à 90 % en poids et en particulier de 50 à 85 % en poids du copolymère séquencé final.

25

12. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un copolymère éthylénique séquencé à caractère élastique comportant

30

(a) au moins une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure à 20 °C, constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques et

35

(b) au moins une séquence souple ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 20 °C, constituée de motifs dérivés

d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques, lesdits copolymères permettant l'obtention d'un film ayant une recouvrance instantanée comprise entre 5 et 95 %.

5 13. Composition cosmétique selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique sont des polymères obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée.

10 14. Composition selon la revendication 12 ou 13, caractérisée par le fait que ladite séquence rigide ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure à 20 °C, est constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi l'acide acrylique ou méthacrylique, les méthacrylates d'alkyle en C_{1-20} à chaîne linéaire, rami-
15 fiée ou cyclique, les méthacrylates d'hydroxyalkyle en C_{1-4} , certains esters de vinyle, les monomères hétérocycliques, le (méth)acrylamide, certains méthacrylamides aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromati-
20 ques, le styrène, certains styrènes substitués, les monomères (méth)acryliques ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré ou les (méth)acrylamides à groupe fluoré ou perfluoré, les monomères (méth)acryliques ou vinyliques siliconés ou les (méth)acrylamides siliconés, les monomères acryliques ou vinyliques comportant une fonction amine éventuellement neutralisée ou quaternisée, et les carboxybétaïnes ou sulfobétaïnes éthyléniques.

25 15. Composition cosmétique selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisée par le fait que ladite séquence souple ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 20 °C, est constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi les
30 acrylates d'alkyle en C_{1-20} à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, les acrylates d'aryle en C_{6-20} , les acrylates d'hydroxyalkyle en C_{1-4} , les (méth)acrylates de mono-, di- ou poly(éthylèneglycol) à extrémité hydroxyle éventuellement éthérifiée, certains (méth)acrylamides aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, certains éthers de vinyle, certains sty-
35 rènes substitués, les monomères acryliques ou vinyliques à groupe fluoré

ou perfluoré, et les monomères acryliques ou vinyliques siliconés.

16. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques séquencés sont choisis parmi les copolymères diséquencés de formule AB, les copolymères triséquencés de formule ABA ou BAB et les copolymères polyséquencés de formule $(AB)_n$, où chaque A représente une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante (20 °C), chaque B représente une séquence souple ayant une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante (20 °C) et n est au moins égal à deux, de préférence égal à 2 ou 3, les séquences A d'un même polymère pouvant être identiques ou différentes et les séquences B d'un même polymère pouvant être identiques ou différentes.

17. Compositions selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques sont des copolymères triséquencés de formule ABA où chaque A représente indépendamment une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante (20 °C), et B représente une séquence souple ayant une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante (20 °C).

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisée par le fait que les séquences rigides A sont incompatibles, c'est-à-dire non miscibles, avec les séquences souples B.

19. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques sont choisis parmi les

- les copolymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate de butyle-b-méthacrylate de méthyle)
- les copolymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate d'isobutyle-b-méthacrylate de méthyle) et
- les polymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-

acrylate de butyle-b-styrène).

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 19, caractérisée par le fait que l'écart entre les températures de transition vitreuse des séquences rigides et des séquences souples est au moins égal à 20 °C, de préférence supérieur à 50 °C et idéalement supérieur à 100 °C.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 20, caractérisée par le fait que lesdits polymères séquencés à caractère élastique présentent une recouvrance instantanée comprise entre 5 et 95 %, de préférence entre 10 et 90 %, en particulier entre 20 et 80 % et idéalement entre 55 et 78 %.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 21, caractérisée par le fait que les séquences A représentent de 10 à 60 % en poids et en particulier de 15 à 50 % en poids du copolymère séquencé final et les séquences B représentent de 40 à 90 % en poids et en particulier de 50 à 85 % en poids du copolymère séquencé final.

23. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 22, caractérisée par le fait qu'elle contient de 1 à 99 % en poids, de préférence de 5 % à 50 % en poids, et tout particulièrement de 7 à 40 % en poids desdits copolymères séquencés à caractère élastique.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 23, caractérisée par le fait que ledit milieu physiologiquement acceptable comprend un ou plusieurs solvants appropriés choisis parmi l'eau, les cétones, les alcools, les alkylèneglycols, les éthers d'alkylèneglycol, les acétates d'alkyle en C₂₋₇, les éthers, les alcanes, les hydrocarbures aromatiques, les aldéhydes et les huiles volatiles.

25. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 24, caractérisée par le fait que ledit milieu physiologiquement acceptable comprend en outre une phase grasse composée de corps gras liquides ou solides à température ambiante, d'origine animale, végé-

tale, minérale ou synthétique.

26. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 25, caractérisée par le fait que ledit milieu physiologiquement acceptable comprend en outre un ou plusieurs agents épaississants, un ou plusieurs polymères filmogènes et/ou un ou plusieurs agents plastifiants.

27. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 26, caractérisée par le fait que ledit milieu physiologiquement acceptable comprend en outre une phase particulière constituée de pigments et/ou de nacres et/ou de charges.

28. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 27, caractérisé par le fait que ledit milieu physiologiquement acceptable comprend en outre un ou plusieurs additifs tels que des agents antioxydants, des parfums, des huiles essentielles, des conservateurs, des actifs cosmétiques lipophile ou hydrophiles, des agents hydratants, des vitamines, des colorants, des acides gras essentiels, des sphingolipides, des agents autobronzants, des filtres solaires, des agents anti-mousse, des agents séquestrants, des agents antioxydants ou des agents anti-radicalaires.

29. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 28, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de lotion, de suspension, de dispersion, de solution organique, aqueuse ou hydroalcoolique éventuellement épaissie ou gélifiée, de mousse, de spray, d'émulsion huile-dans-eau, eau-dans-huile ou multiple, de poudre libre, compacte ou coulée, de solide ou de pâte anhydre.

30. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 29, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une laque pour cheveux.

31. Composition cosmétique selon l'une quelconque des reven-

dications 12 à 29, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un vernis à ongles.

5 32. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 29, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage.

 33. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour améliorer le pouvoir coiffant et la souplesse d'une laque de cheveux.

10 34. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour augmenter la résistance aux chocs d'un vernis à ongles.

 35. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, pour améliorer la tenue d'une composition de maquillage.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 587580
FR 0006534

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
E	WO 00 40628 A (THE B.F. GOODRICH CO.) 13 juillet 2000 (2000-07-13) * le document en entier *	1,12	A61K7/02 A61K7/11 A61K7/043
E	WO 00 71591 A (RHODIA INC.) 30 novembre 2000 (2000-11-30) * revendication 25; tableaux III,,IV *	1,12	
A	US 5 711 940 A (A. KUENTZ ET AL.) 27 janvier 1998 (1998-01-27) * le document en entier *	1	
A	FR 2 746 640 A (L'OREAL) 3 octobre 1997 (1997-10-03) * le document en entier *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 février 2001		Glikman, J-F	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)